

* L6 ANSWER 17 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 115:18282 HCA
TI Organic nonlinear optical material
IN Takeya, Yutaka; Matsuzawa, Hiroshi; Iwata, Kacru
PA Teijin Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 24 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

JP 02254425	A2	19901015	JP 1989-74875	19890329
-------------	----	----------	---------------	----------

PI The title nonlinear optical material is a salt or amide obtained by
AB reacting an α -cyanocarboxylic acid contg. a conjugated double
bond(s) with an optically active amine. The material has improved 2nd
harmonic generation capability and is useful in optical switches,
memories, and bistable devices.

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-254425

⑬ Int. Cl.³

G 02 F 1/35

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7348-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)10月15日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全24頁)

⑮ 発明の名称 有機非線形光学材料

⑯ 特 願 平1-74875

⑰ 出 願 平1(1989)3月29日

⑱ 発 明 者 竹 谷 豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内

⑲ 発 明 者 松 沢 博 志

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内

⑳ 発 明 者 岩 田 薫

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内

㉑ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

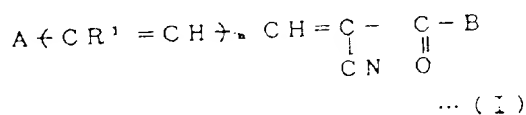
明 細 書

1. 発明の名称

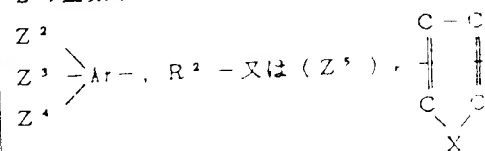
有機非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I) で表わされることを特徴とする非線形光学材料。



ここで R^1 は $-H$ 又は $-CH_3$; n は 0, 1, 2 の整数を示し、 A は $Z^1 - Ar -$ 、



を示す。

 Ar は炭素数 6~14 の芳香族基を表わし、

Z^1 は $H -$, $R^5 R^6 N -$, $R^7 O -$, $R^8 S -$, $NC -$, $R^9 OCO -$, $R^{10} COO -$, $O_2 N -$, $R^{11} R^{12} NOC -$, $R^{13} CO$ (R^{14}) $N -$ 、又は $R^{15} -$ の一種を表わす。
 Z^2 , Z^3 , Z^4 の少くとも 1 個は $-H$ を示し、残りは各々独立に $R^{16} O -$, $R^{17} R^{18} N -$, $R^{19} S -$, $O_2 N -$ 、或いは 2 個の R^{16} が $R^{20} CH_2$ で O と結ばれる基を表わす。
 又、式中 R^2 は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基を示し、 $R^5 \sim R^{20}$ は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

Z^5 は、 $H -$, $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、 $O_2 N -$, $R^{21} O -$, $R^{22} S -$, $NC -$ 、或いは $R^{23} R^{24} N -$ の一種を示す。
 R^{21} から R^{24} は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

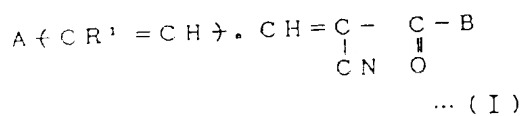
X は $-S -$, $-O -$, $>NR^{25}$ の一種を示し、 r は 0, 1, 2, 3 の整数で R^{25} は $H -$ 又は $C_1 \sim C_8$ の炭化水素基を示す。

 B は $-OH$ 、光学活性アミン、又は

-NR⁴Yで示される基を表わす

ここでR⁴は水素又は一重結合を示し、Yは-CH₂ナ、CQ¹Q²Q³(ここでPはO又はN、Q¹、Q²、Q³は各々異なり、-H、C、~C₆のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、-OH、-CH₂OH、-COOR²⁵、-CNR²⁶R²⁷、(R²⁵~R²⁷は-H、又はC₁~C₆の炭化水素基を示す))、或いはα-アミノ酸骨格からアミノ基を除いた残基；或いは-CQ⁴Q⁵Q⁶で、Q⁴及びQ⁵はQ¹、Q²、Q³と同一でQ⁶は-(CH₂ナ)_{1~4}を示し、1個の結合はR⁴と結ばれるものであることを示す。

(2) 一般式(I)が



式中、R¹はH-を示し、AはZ¹-Ar-を示す。

但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、Z¹はH-、R⁵R⁶N-、R⁷O-、R⁸S-、NC-、R⁹OCO-、R¹⁰COO-、O₂N-、R¹¹R¹²NOC-、R¹³CO(R¹⁴)N-、又はR¹⁵-の一種を表わす。Bは-OH・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-プロパノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロピルアミンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

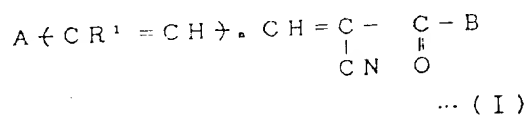
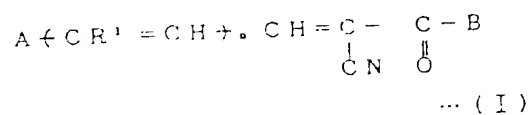
(4) 一般式(I)が

式中、R¹はH-を示し、AはZ¹-Ar-を示す。

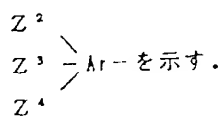
但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、Z¹はH-、R⁵R⁶N-、R⁷O-、R⁸S-、NC-、R⁹OCO-、R¹⁰COO-、O₂N-、R¹¹R¹²NOC-、R¹³CO(R¹⁴)N-、又はR¹⁵-の一種を表わす。Bは-OH・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1-α-ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシンを示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(3) 一般式(I)が



式中、R¹はH-を示し、Aは



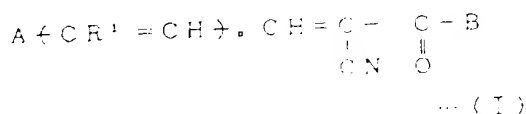
式中Arは炭素数6~14の芳香族基を示し、Z²、Z³、Z⁴の少なくとも1個は-Hを示し、残りは各々独立に、C₁~C₆アルキル基、R¹⁶O-、R¹⁷R¹⁸N-、R¹⁹S-、O₂N-基を表わす。

Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-プロパノール、1-(N,N-

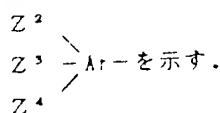
N-ジメチルアミノ-1-フェニル-2-メチルエチルアミンの一種を表わす。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(5) 一般式 (I) が、



式中、 R^1 は-Hを示し、Aは

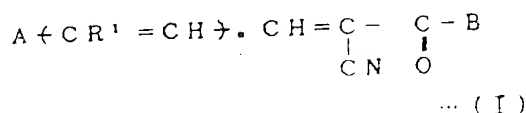


式中Arは炭素数6~14の芳香族基を示し、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 の少くとも1個は-Hを示し、残りは各々独立に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $R^{16}O-$ 、 $R^{17}R^{18}N-$ 、 $R^{19}S-$ 、 O_2N- 基を表わす。

Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(7) 一般式 (I) が



式中、 R^1 は-Hを示し、Aは $Z^1 - Ar-$ を示す。

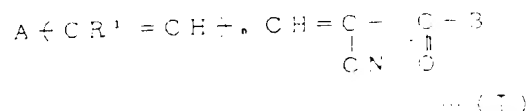
但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、 Z^1 はH-、 R^5R^6N- 、 R^7O- 、 R^8S- 、 $NC-$ 、 R^9OCO- 、 $R^{10}COO-$ 、 O_2N- 、 $R^{11}R^{12}NOC-$ 、 $R^{13}CO$ (R^{14}) $N-$ 、又は $R^{15}-$ の一種を表わす。Bは-OH・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、 α -アミノ酸及びそれからの誘導体を表わす。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1- α -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブレンソンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

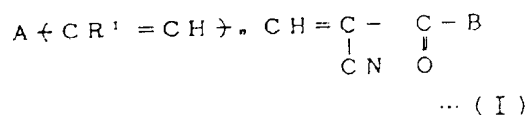
(6) 一般式 (I) が



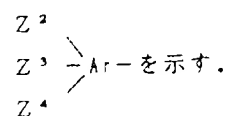
式中、 R^1 はH-を示し、Aは $Z^1 - Ar-$ を示す。

但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、 Z^1 はH-、 R^5R^6N- 、 R^7O- 、 R^8S- 、 $NC-$ 、 R^9OCO- 、 $R^{10}COO-$ 、 O_2N- 、 $R^{11}R^{12}NOC-$ 、 $R^{13}CO$ (R^{14}) $N-$ 、又は $R^{15}-$ の一種を表わす。Bは-NR⁴Yを示す。

(8) 一般式 (I) が



式中、 R^1 は-Hを示し、Aは



式中Arは炭素数6~14の芳香族基を示し、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 の1つは水素又はC₁~C₁₀のアルキル基を示し、残りはArの隣接位置同志を、ジオキシメチレン結合で結ばれる基を示す。

Bは-OH・光学活性アミン又は-NR⁴Yを示す。ここで光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1- α -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブレンソ

2², 2³, 2⁴ のうちとも1個は-Hを示し、残りは各々独立にC₁~C₁₀アルキル基、R¹²O-, R¹²R¹³N-, R¹²S-, O₂N-基を表わす。

Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学活性アミンはα-アミノ酸及びそれからの誘導体を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、光データ/情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子などのための、第2高調波発生能を増大させた新規な非線形光学材料に関する。

詳しくは共役二重結合を有するα-シアノカルボン酸と光学活性アミンとを反応させて得られる塩からなる材料に関する。

(従来技術)

大きいなどの難点から、所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うこと等の欠点があった。

近年、これらの無機系材料に対して有機物の応用が興味を持たれるようになってきた。これは、有機物の応答が主としてπ電子分極に準拠するために、非線形効果が大きく、且つ応答速度も大きいことが、確かめられ報告されている。例えば、エイシーエスシンポジウムシリーズ233巻(ACS Symposium Series Vol. 233, 1983) シェムラ及びジスの編集によるノンリニア・オプティカルマテリアルズ・オブ・オーガニック・モレキュールズ・アンド・クリスタルズ(Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, D.S. Chemla, and J. Zyss edited, Academic Press, 1987)等に数多くの研究例が報告されている。本発明で主として問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子、または、結晶で対称中心が存在すると顕在化しない。この理由のために、有機物の場合、分子レベルでは、大きな非線形光学効果を発現する構造を有し

非線形光学効果とは、例えば、レーザー光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電場の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果が表われることを指す。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を1/2の波長変換する第2高調波発生、一種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合、などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ/情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。

一般に、この分野においては、LiNbO₃を中心とする無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数が余り大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が

ても、実用形態として第2高調波発生を用いるためには、結晶、あるいは、固体状にしなければならないが、そのように固体化の段階では反転対称性の構造が優先的に形成されることが多く、このために光学素子として非線形光学効果が発現されないという問題があった。

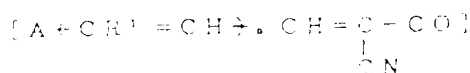
(目的)

本発明の最大の目的は、種々の非線形光学素子のための、第2高調波発生能を増大させた、分子分極能が高く、且つ反転対称性のない結晶性化合物を提供することにある。

(発明の開示)

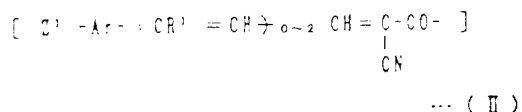
一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、且つその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、共役長さが長くなると吸収極大は長波長側に移り、入射光の1/2波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは、熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延

かかる、化合物群(I)の基本骨格のうち、



残基を、以下の(II)～(VI)の残基に分割して示すことができる。

一般式(II)



一般式(II)において、 R^1 がH、 Z^1 が R^2R^3N 、 R^2OR 、 R^2S 、 NC 、 O_2N 、 R^2OCO 、 R^2COO 、 R^{11} 、 $R^{12}NOC$ 、 $R^{13}CO(R^{14})N$ 、又は R^{15} 、 $(R^2 \sim R^{15})$ は、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を示す)であり、 Ar は $C_6 \sim C_{14}$ の炭素を含む芳香族基である。これらの官能基は、分子構

ベン酸、3-(p-エトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ペンチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-n-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-デカノキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

3-(p-メチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-エチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-n-ペンチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-n-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-デカノチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

3-(p-シアノフェニル)-2-シアノプロベ

ン酸、3-(m-シアノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(o-シアノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-メチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-エチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

かかる残基(II)を基本骨格とするカルボン酸としては、

3-フェニル-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-アミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

3-(p-メトキシフェニル)-2-シアノプロ

ベン酸、3-(m-シアノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(o-シアノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-メチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-エチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

3-(p-アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

3-(p-ニトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(m-ニトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(o-ニトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2-シ

で表わされる置換フェニル、2-シアノ-2,4-ヘキサトリエン酸誘導体、

2-シアノ-7-(p-フェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルオキシフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-エトキシフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルチオフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルチオフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルチオフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルチオフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-シアノフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

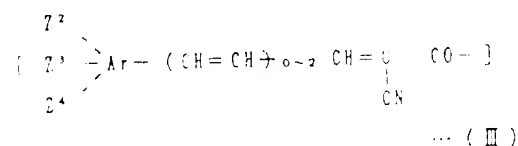
置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルフェニル)-2,4,6-ヘキサトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

で表わされるフェニル置換、2,4,6-ヘキサトリエン酸誘導体

等を挙げることができる。

更なる好ましい残基として、一般式(III)を示すことができる。



ここで、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、Z¹、Z²、Z⁴の少くとも1個は-Hを示し、

残りは各々独立にH-, O-, S-, C-, N-のいずれか、
R¹O-, R¹R²N-, R¹S-, O¹N-を
示す。

かかる残基(Ⅲ)を基本骨格にするカルボン酸
として、3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-
シアノプロペン酸、3-(3,4-ジエトキシフ
ェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-
ジプロピルオキシフェニル)-2-シアノプロペ
ン酸、3-(2,4-ジメトキシフェニル)-2-
シアノプロペン酸、3-(2,4-ジエトキシフェ
ニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジ
プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロペン
酸、3-(3,4-ジメチルチオフェニル)-2-
シアノプロペン酸、3-(3,4-ジエチルチオフ
ェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-
ジプロピルチオフェニル)-2-シアノプロペン
酸、3-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-
シアノプロペン酸、3-(2,4-ジエチルチオフ
ェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-
ジプロピルチオフェニル)-2-シアノプロペ

4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジメチルチオ
フェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、
5-(3,4-ジエチルチオフェニル)-2-シア
ノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジプロ
ピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタ
ジエン酸、5-(2,4-ジメチルチオフェニル)-
2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,
4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-
ペンタジエン酸、5-(2,4-ジプロピルチオ
フェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、
5-(3,4-ジニトロフェニル)-2-シアノ-
2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジニトロフ
ェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、
7-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノ-
2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(3,4-ジエ
トキシフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサ
トリエン酸、7-(3,4-ジプロピルオキシフェ
ニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、
7-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シア
ノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジ
エチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘ

ン酸、3-(3,4-ジメチルアミノフェニル)-
2-シアノプロペン酸、3-(3,4-ジエチルア
ミノフェニル)-2-シアノ-1-プロペン酸、
3-(3,4-ジプロピルアミノフェニル)-2-
シアノプロペン酸、3-(2,4-ジメチルフェニ
ル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジエ
チルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、
3-(2,4-ジプロピルアミノフェニル)-2-
シアノプロペン酸、3-(3,4-ジニトロフェニ
ル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジニ
トロフェニル)-2-シアノプロペン酸、5-
(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノ-2,
4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジエトキシフ
ェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、
5-(3,4-ジプロピルオキシフェニル)-2-
シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジ
メチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペン
タジエン酸、5-(2,4-ジエチルチオフェニル)-
2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,
4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,

エチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘ
キサトリエン酸、7-(2,4-ジプロピルチオフ
ェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン
酸、7-(3,4-ジメチルチオフェニル)-2-
シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(3,4-
ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-
ヘキサトリエン酸、6-(3,4-ジプロピルチ
オフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリ
エン酸、7-(2,4-ジメチルチオフェニル)-
2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-
(2,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-
2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジプロ
ピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキ
サトリエン酸、6-(3,4-ジニトロフェニル)-
2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-
(2,4-ジニトロフェニル)-2-シアノ-2,4,
6-ヘキサトリエン酸等を挙げることができる。

別の好ましい残基として一般式(Ⅳ)がある。

酸、2-シアノ-7-（2-ピロリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（3-フリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（2-フリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（3-インドリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（2-インドリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（N-メチル-3-ピロリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（N-メチル-2-ピロリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（N-エチル-3-ピロリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（N-エチル-2-ピロリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（N-ブチル-3-ピロリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（N-ブチル-2-ピロリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（5-ニトロ-2-フリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（5-ニトロ-3-フリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、

ン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシがある。

このアミン群からの塩はSHG発光能がかなり大きく、成形性が容易である利点を有する。

又、グループ(B-2)に属する光学活性アミンとしては、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-（p-ニトロフェニル）-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジル-1-プロパノール、1-（N,N-ジメチルアミノ）-1-フェニル-プロピルアミンがある。

このアミン群からの塩は、SHG発光能が比較的大きく、レーザ光耐損傷性に優れている利点を有し、長時間のレーザ光の露光に対しても燃焼・炭化のような物理的損傷を受けにくい傾向にある。

第3のグループ(B-3)に属する光学活性アミンとしては、光学活性な α -アミノ酸、または、光学活性な α -アミノ酸の誘導体が好適に選ばれる。該アミノ酸は、光学活性であれば、L-体でもD-

2-シアノ-7-（5-ニトロ-2-チエニル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（5-ニトロ-3-チエニル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-（5-クロロ-3-インドリル）-2,4,6-ヘプタトリエン酸等で表わされる7-（ヘテロ基含有五員環）置換-2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体が挙げられる。

かかる各種カルボン酸グループ(A-1)～(A-5)のいずれについてもこれらの共役カルボン酸の二重結合の相互の位置は、トランス体になっていることが構造上安定で、且つ非線形光学効果を効率よく発現するうえで好ましいが、これに限定されるものではない。

本発明におけるBとしては、-OH・光学活性アミン塩を示すものが先ず挙げられる。

ここで光学活性アミン種としては、以下の3つのグループに分けられる。

グループ(B-1)に属する光学活性アミンとしては、1-フェニルエチルアミン、1- α -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミ

ン-体でもいずれでもよい。

本発明に用いられる α -アミノ酸誘導体は、そのカルボン酸残基が炭素数1から20までの炭化水素エステル基、または炭素数1から20までの炭化水素の1級、または2級アミド基であることが望ましい。特に、酸性アミノ酸では、カルボン酸基が複数存在するので、そのいずれをも変性することが望ましい。一方、塩基性アミノ酸では、上記共役カルボン酸と造塩しうるアミノ基が、複数個存在するために、そのうちの一部がアミド基、イミド基、ウレタン基で変性されていてもかまわない。また、 α -アミノ酸は、分子内で造塩することがあり、特に、塩基性アミノ酸の場合は、分子内造塩の結果、塩基性のアミノ残基を塩形成に有利に用いられる。

かかるアミン群(B-1)～(B-3)は、いずれも塩基性が強く、容易にカルボン酸と安定な塩を形成する。塩の形成は、通常の中和反応によればよく、溶液、固相、何れの状態でもよい。

光学活性の純度を維持するためには、余り高温

で行うのは好ましくなく、塩形成の発熱を抑制する工夫が望ましい。塩の形成により溶解性は、出発材料と大幅に異なることが多く、塩形成の存在を容易に確認でき、且つ精製も容易である。

かくして得られたカルボン酸の光学活性アミン塩は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、結晶形態そのまま、あるいは、固溶体として各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができる。

更に異なる好ましいBとしては、 $-NR^4Y$ で示されるアミド誘導体がある。

ここで R^4 は、水素または一重結合を示し、 Y は $-(CH_2)_p$ 、 $CQ^1Q^2Q^3$ （ここで p は0または1であり、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 は各々異なり、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、 $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COOR^{25}$ 、 $-CNR^{26}R^{27}$ 、($R^{25} \sim R^{27}$ は $-H$ 、または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基を示す)）；あるいは、 α -アミノ酸骨格から、アミノ基を除いた残基；あるいは $-CQ^4Q^5Q^6$ で、 Q^4 及び Q^5 は

α -アミノ酸並びにその誘導体群については、その各種アミノ酸のカルボキシル基は、エステル基、アミド基等に変性していることが望ましい。かかる例としては、 α -アミノ酸メチルエステル、エチルエステル等のアルキルエステル、 α -アミノ酸アミド、 α -アミノ酸アニリド、あるいは、同一、または異なる α -アミノ酸からのペプチドであっても構わない。このペプチドの場合でもカルボキシル末端は、酸構造でないようにすることが必須である。2級アミノ α -アミノ酸として、アロリンが好適に用いられる。

最後の好ましい一般式Yとして、 $-(CH_2)_p$ の環状化合物として、 β -アロリノールで示されるような光学活性環状2級アミンを例示することができる。

これらの光学活性アミンはR体、S体何れの立体配置を有してもよい。

又、このような誘導体形成については、対応する上にのべたカルボン酸とアミンからのアミド形成反応であるので、常法により容易に行われる。

Q^1 、 Q^2 、 Q^3 と同一で Q^4 は $-(CH_2)_p$ 、 Q^5 、 Q^6 を示し、1価の結合は R^4 と結ばれるものであることを示す。

かかる一般式Yは、以下のように4群に分けることができる。

即ち、 $p=0$ の場合の α -キラルアミン誘導体群であり、かかる α -キラル置換アルキル1級アミンとしては、1-メチルプロピルアミン、1-エチルプロピルアミン、1-メチルブチルアミン、1-メチルペンチルアミン、1-フェニルエチルアミン、1-(α -ナフチル)エチルアミン、1-(ヒドロキシメチル)プロピルアミン、等のような化合物を例示することができる。

又、 $p=1$ の場合、 β -キラルアミン誘導体群であり、かかる β -キラル置換1級アルキルアミンとしては、2-メチルブチルアミン、2-メチルペンチルアミン、2-フェニルプロピルアミン、2-(α -ナフチル)プロピルアミン、2-ヒドロキシブチルアミン、等のような化合物を挙げることができる。

即ち、カルボン酸の酸ハライドとアミンとから脱ハロゲン化水素による方法、ジシクロヘキシルカルボジイミドで代表されるような脱水剤によるカルボン酸とアミンからの反応、カルボン酸を一旦

-ニトロフェニルエステルのように活性エステルに変性された後、アミンとの脱アルコール反応などを用いることができる。

かくして得られる芳香族共役カルボン酸の光学活性アミドは、結晶の形態をとり成形性に優れ、結晶形態そのまま、あるいは、固溶体として各種素子に賦形化することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができるが、とりわけ本誘導体は、有機溶剤に対する溶解性が良好であり、賦形性に優れている点に特徴がある。

以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

合成例1

2-シアノノール-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエノ酸(1)の合成

13.00gの水酸化ナトリウムの100 ml水溶液にシアノ酢酸メチル5.90gを加え、更に攪拌下にp-ジメチルアミノシナモイルアルデヒド9.55gを加えて85℃に加熱し、40時間攪拌を継続する。反応終了後、12Nの塩酸50mlに加えて固体を回収する。この固体をエタノールで再結晶を2回繰り返して目的物6.38gを得た。融点218～219℃、元素分析値C 68.40%、H 5.88%、N 11.30%であり、計算値C 69.53%、H 5.84%、N 11.56%と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル：2216cm⁻¹にC≡N基、1673cm⁻¹にC=O基、1615、1580、1551cm⁻¹にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。NMRスペクトルには、3.08ppmにメチル基による吸収、6.80、7.60ppmにベンゼン環に基づくA B型吸収を認めた。エタノール中λ_{max}は、440nmであった。

合成例2

2-シアノ-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-プロペン酸(2)の合成

2,4-ペンタジエン酸(3)の合成

p-メトキシシチレンとオキシ三塩化リンとから得られる(J. Amer. Chem. Soc., 78, 3209 (1956)記載の方法に準拠) p-メトキシシナモアルデヒド(融点45.5℃) 16.2g並びに、水酸化ナトリウム4.8g、及びシアノ酢酸メチル11.3gを用いて、合成例(1)と全く同じ方法で合成した。エタノールからの再結晶により収率69%で融点240℃の針状結晶を得た。元素分析値C 68.11%、H 4.81%、N 6.10%となり、計算値C 68.10%、H 4.85%、N 6.11%と良い一致を示した。NMRスペクトルには、3.83ppmにメチル基、7.02～7.64ppm付近にダブルットのベンゼン環、7.09、7.59、8.06ppmに-CH=に基づくピークを認めた。エタノール中のλ_{max}は、372nmであった。

合成例4

2-シアノ-3-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-2-プロペン酸(4)の合成

3,4-(メチレンジオキシ)ベンザルデヒド

13.00gの水酸化ナトリウムの400 ml水溶液にシアノ酢酸メチル34.86gを溶解させた後、窒素雰囲気下にp-ジメチルアミノベンズアルデヒド34.61gを加え、エタノール200 mlを加えて均一溶液とする。真流下、50時間攪拌を続けた後、12規定塩酸に反応液を加え沈澱を得る。この固体を、メタノール/エタノール混合液で再結晶を2回繰り返して13.51gの針状結晶を得た。NMRスペクトルには、3.03ppmにメチル基、6.84～6.82ppm、及び7.93～7.95ppmにそれぞれダブルットのベンゼン環、8.23ppmに-CH=に基づくピークを認めた。

収率37%、融点226～228℃、元素分析値C 66.82%、H 5.56%、N 12.76%となり、計算値C 66.14%、H 5.60%、N 12.96%と良い一致を示した。エタノール中のλ_{max}は、399nmであった。

合成例3

2-シアノ-5-(4-ジメトキシフェニル)-2-プロペン酸(5)の合成

30.32gを14.20gの水酸化ナトリウムとシアノ酢酸メチル33.75gを含む水溶液に加え、95℃で16時間攪拌を継続する。反応終了後、希塩酸水溶液に加え、淡黄色の固体を得た。

この固体を、エタノールを用いて再結晶し、融点233℃の結晶を得た。このものの元素分析値C 61.01%、H 3.21%、N 6.37%であり、計算値C 60.83%、H 3.26%、N 6.45%と良い一致を示した。

赤外吸収スペクトルは、波数2224cm⁻¹に-C≡Nの、1677cm⁻¹に-C=O-の、1575cm⁻¹、1293cm⁻¹に共役系の吸収が認められた。又、NMRスペクトルには、-CH₂- (6.19ppm s)、-CH= (8.22ppm s)、ベンゼン環に基づく-H (7.12, 7.63, 7.68ppm)が観測された。

合成例5

2-シアノ-3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-プロペン酸(5)の合成

9.19gの水酸化ナトリウムの150 ml水溶液にシ

メチル 20.50g を加え、更に攪拌下に 3,4-ジメトキシベンツアルデヒド、15.38g を加えて 85℃ に加熱し、40 時間攪拌を継続する。反応終了後、12N の塩酸 50ml に加えて固体を回収する。この固体をエタノールで再結晶を 2 回繰り返して目的物 9.84g を得た。融点 206.13℃、元素分析値 C 61.94%、H 4.78%、N 6.04% であり、計算値 C 61.79%、H 4.76%、N 6.01% と良い一致を示した。

赤外吸収スペクトル: 2221 cm^{-1} に C-N 基、1716 cm^{-1} に C=O 基、1596、1573、1512 cm^{-1} にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。NMR スペクトルには、3.97~4.01ppm にメチル基による吸収、7.00、7.55、7.88ppm にベンゼン環に基づく A B X 型吸収を認めた。エタノール中の λ_{max} は、353nm であった。

合成例 6

2-シアノ-3-(2,4-ジニトロフェニル)-2-アロベン酸(6)の合成

合成例 8~14

これまでに述べた方法で、対応するアルデヒドとシアノ酢酸メチルを用いて、表 1 に示す化合物 (8) ~ (14) を合成した。

3,4-ジメトキシベンツアルデヒドの代わりに、2,4-ジニトロベンツアルデヒドを用いる以外は、合成例 5 とまったく同様に、2-(2,4-ジニトロフェニル)-1-シアノ-1-アロベン酸(6)を得た。融点 210.70℃、元素分析値 C 46.00%、H 1.98%、N 16.03% であり、計算値 C 46.53%、H 1.92%、N 15.97% と良い一致を示した。

合成例 7

2-シアノ-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸(7)の合成

3,4-ジメトキシベンツアルデヒドをオキシ塩化リンと反応させて得られた、2-(3,4-ジメトキシフェニル)-1-ホルミル-1-アロベン酸を出発原料にして、合成例 1 とまったく同じようにして、4-(3,4-ジメトキシフェニル)-1-シアノ-1,3-ペンタジエン酸(7)の結晶、融点 190℃ を得た。元素分析値 C 64.00%、H 5.15%、N 5.62% であり、計算値 C 64.85%、H 5.06%、N 5.40% と良い一致を示した。

表 1 芳香族誘導体の合成

化合物 番号	構 造	元素分析	融 点	λ max (nm)
		(炭素、水素、窒素 Found / C : Calcd)	(℃)	
8	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=C(CN)COOH}$	P 54.91 2.93 12.80 C 55.05 2.75 12.84	208	302
9	$p\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=C(CN)COOH}$	P 65.10 4.64 6.71 C 65.02 4.96 6.89	229	320
10	$H\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=C(CN)COOH}$	P 69.58 4.36 8.03 C 69.35 4.08 8.09	210	295
11	$C_6H_5\text{-CH=CH-CH=C(CN)COOH}$	P 72.50 4.60 7.01 C 72.34 4.56 7.04	212	320
12	$C_6H_5\text{-CH=CH-CH=CH-CH=C(CN)COOH}$	P 74.75 4.88 6.35 C 74.64 4.93 6.22	238	360
13	$m\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=C(CN)COOH}$	P 70.69 6.67 12.37 C 71.18 6.88 12.46	166	296
14	$p\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=C(CN)COOH}$	P 73.55 8.55 4.15 C 73.43 8.53 4.08	82	-

 λ_{\max} の測定はメタノール中で実施

合成例 15

トランス, トランス, トランス, 2-シアノ-7-(n-ペンチル)-2,4,6-ヘプタトリエン-1-カルボン酸(15)の合成

トランス, トランス-2,4-デカジエンル 14.85g を, 6.87g の水酸化ナトリウム、及び 16.40g のシアノ酢酸メチルを含む 150 ml の水溶液に加え、100 °C にて 16 時間加熱撹拌を継続する。反応終了後、過剰の塩酸水溶液に投入し粘調な固体を得た。これを、n-ヘキサンから再結晶し、融点 98~102 °C の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 70.00 %、H 7.75 %、N 6.27 % であり、計算値の C 71.19 %、H 7.83 %、N 6.39 % と良い一致を示した。赤外吸収スペクトルは、波数 2211 cm^{-1} に -CN の、1609 cm^{-1} に -COO- の、1561 cm^{-1} 、996 cm^{-1} に共役系の吸収が認められた。又、NMR スペクトルには、-CH=CH- (6.25~7.95 ppm)、及び長鎖 CH_2 -, CH -, 基の吸収が 0.85~2.2 ppm に認められ、積分強度も計算値と一致した。

合成例 16

トランス, トランス 2-シアノ-5-(n-ヘプチル)-2,4-ペンタジエン酸(16)の合成

トランス 2-デセナールを出発原料にする以外には実施例 1 と同じようにして、合成、精製を行い結晶を得た。元素分析値は、C 71.20 %、H 8.90 %、N 6.17 % であり、計算値の C 70.55 %、H 8.67 %、N 6.33 % と良い一致を示した。

合成例 17

2-シアノ-3-(2-チエニル)-1-プロペン酸(17)の合成

水酸化ナトリウム 20.97g、シアノ酢酸メチル 46.11g を含む 160 ml 水溶液にチオフェン 2-カルボキシアルデヒド 40.08g を加え、90 °C にて 9 時間加熱撹拌を行う。反応終了後、過剰の塩酸に加え、固体を回収する。これをエタノールで再結晶し、針状結晶を得た。融点 234 °C であり、元素分析値は、C 53.63 %、H 2.69 %、N 7.80 %、S 17.70 % であり、計算値 C 53.61 %、H 2.82 %、

N 7.82%, S 17.89%と良い一致を示した。NMRでは、7.34ppm、8.62ppm、及び8.17ppmにチオフェン環のプロトン、8.55ppmにβ位のプロトンを観察した。エタノール中λ_{max}は、335nmであった。

合成例 18

2-シアノ-3-(3-チエニル)-2-アロベノン酸(18)の合成

チオフェン 2-カルボキシアルデヒドの代わりに、チオフェン 3-カルボキシアルデヒドを用いて、合成例 1と同様に反応を行い、化合物(2)を得た。融点211℃、元素分析値は、C 53.73%、H 2.71%、N 7.73%、S 17.52%であり、計算値C 53.61%、H 2.82%、N 7.82%、S 17.89%と良い一致を示した。エタノール中λ_{max}は307nmであった。

合成例 19

2-シアノ-3-(2-ピロール)-2-アロベ

合成例 21

2-シアノ-5-(2-フリル)-2,4-ベンタジエン酸(21)の合成

3-(2-フリル)アクロレン24.7gを用いる以外は、合成例 1と同様に反応を行い、化合物(5)を得た。この化合物の融点は220℃であり、元素分析値、NMRから構造が確認された。エタノール中λ_{max}は368nmであった。

合成例 22

2-シアノ-7-(2-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸(22)の合成

5-(2-フリル)-2-シアノ-2,4-ベンタジエン酸(21)を合成例 3で示されたオキシ三塩化リンでの酸化反応で得られたアルデヒドを原料にして、合成例 21と同様に合成した。NMRスペクトルより、トランス構造であることを認めた。

合成例 23

ノン酸(19)の合成

シアノ酢酸メチル36.93gと水酸化ナトリウム16.94gを水260 mlに溶解させた後、ピロール 2-カルボキシアルデヒド23.80gを添加、45℃で30時間加熱攪拌後、塩酸に添加、生成する固体をエタノール-メタノール混合溶媒で再結晶し、融点213℃の結晶を得た。この固体の元素分析値は、C 59.34%、H 3.82%、N 17.26%であり、計算値C 59.25%、H 3.73%、N 17.28%と良い一致を示した。

合成例 20

2-シアノ-3-(2-フリル)-2-アロベノン酸(20)の合成

フルフラールを用いる以外は、合成例 1と同様に合成反応を行い、化合物(4)を得た。融点219℃、この固体の元素分析値は、C 59.02%、H 2.95%、N 8.53%であり、計算値C 58.89%、H 3.10%、N 8.59%と良い一致を示した。エタノール中λ_{max}は330nmであった。

2-シアノ-3-(3-インドリル)-2-アロベノン酸(23)の合成

インドール 3-カルボキシアルデヒド21.34g、水酸化ナトリウム9.47g、シアノ酢酸メチル23.46gを用いて合成例 1と同様の反応を行い、収率33.5%で淡黄色フレーク状結晶を得た。融点230℃、この固体の元素分析値は、C 68.33%、H 3.77%、N 13.29%であり、研鑽地C 67.92%、H 3.80%、N 13.20%と良い一致を示した。エタノール中λ_{max}は378nmであった。

実施例

(第2高調波発生強度の評価)

第2高調波の発生の測定については、エスケ-クルツ(S. K. Krutz)等によるジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.) 39 巻3798頁(1968年刊)中に記載されている方法に準拠して、本発明の化合物の粉末に対して行った。入射線源としては、Nd: YAGレーザ(2 KHz/2 Hzパルス)の1.06μmの光線を使用。

ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、入射波をフィルタで除去し、更に入射光強度の影響を避けるために、セル表面の法線方向より 15° の方向に発生した緑色光の強度を検知することにより行った。比較用のサンプルとして、予め粉碎し、粒径分別した粒径 $50 \sim 90 \mu$ の尿素粉末、あるいは m -ニトロアニリンの粉末を用いた。レーザー光耐性については、レーザー光をサンプルに照射し、照射前後の外形変化を自視観測することで行った。一般に、基本性能の測定には、レーザー光強度が強いために、非焦点位置で行った。

実施例 1

合成例 1 で得られたカルボン酸 (1) 2.39g をテトラヒドロフラン 150 ml に溶解させ、攪拌下にレー(-)-1-フェニルエチルアミン 1.18g を加えた。瞬時に沈殿が発生し、これを濾過して、橙赤色固体 3.16g を回収した。この固体をエタノール/メタノール混合溶媒で再結晶し、針状結晶 2.16g を得た。この結晶の元素分析値 C 72.70 %、

高調波発生能を調べたところ、 m -ニトロアニリンの約 3 倍の強度を示した。

実施例 2

合成例で示されるカルボン酸 (12) を用いて、実施例 1 と同様に、THF 溶液中でレー(-)-1-フェニルエチルアミンとの造塩を行った。時間と共に結晶が析出した。この結晶をメタノール/エタノール混合溶媒で再結晶し、融点 172°C の淡黄色の結晶を得た。この結晶の元素分析値 C 75.98 %、H 6.18 %、N 8.06 % であり、カルボン酸 (12) とフェニルエチルアミンが 1 : 1 で塩形成を仮定した計算値 C 76.26 %、H 6.41 %、N 8.09 % と良好一致を示した。赤外吸収スペクトル：2400 \sim 3200 cm^{-1} に幅広いカルボキシレート吸収並びに、カルボン酸 (12) では、1673 cm^{-1} に吸収のあった C=O 基は、1620 cm^{-1} 付近にシフトし、造塩の存在を認めた。

NMR スペクトルは、カルボン酸とアミンの 1 : 1 造塩を示唆する積分強度を与えた。メタノール

H 6.68 %、N 11.63 % であり、カルボン酸 (1) とフェニルエチルアミンが 1 : 1 で塩形成を仮定した計算値 C 72.95 %、H 6.95 %、N 11.56 % と良好一致を示した。赤外吸収スペクトル：2400 \sim 3200 cm^{-1} にカルボキシレートが認められ、カルボン酸 (1) では、1673 cm^{-1} に吸収のあった C=O 基は、1620 cm^{-1} 付近にシフトし、造塩の存在を認めた。NMR スペクトルには、カルボン酸 (1) に帰属できる 2.95ppm にメチル基による吸収、6.74 \sim 7.50ppm にベンゼンの吸収を認めると共に、1-フェニルエチルアミンのメチル基による吸収を 1.50ppm に認めた。吸収強度の相対比は、2 : 1 となり、元素分析からのカルボン酸/アミンの 1 : 1 の造塩が確認された。また、この塩のエタノール中の λ_{max} は、420nm であり、対応するカルボン酸 (1) のそれに比べて 20nm 低波長変化していることが認められた。このものの融点は 188°C であり、メタノール中での Na-D 線での旋光度 $[\alpha]_D$ は -15° であった (C=0.597)。この粉末に Nd-YAG レーザの 1.06μ の光を照射し、第 2

中での Na-D 線での旋光度 $[\alpha]_D$ は $+0.97^\circ$ であった (C=0.597)。

この塩のエタノール中の λ_{max} は 355nm であり、対応するカルボン酸 (1) のそれに比べて 5nm 低波長変化していることが認められた。この粉末に Nd-YAG レーザの 1.06μ の光を照射し、第 2 高調波発生能を調べたところ、 m -ニトロアニリンの約 1.8 倍の強度を示した。

実施例 3 \sim 12

実施例 1 と同様の手法で、各種カルボン酸の光学活性アミン塩の形成と第 2 高調波発生強度について以下の表 2 にまとめた。

表 2

Exam.	カルボン酸 アミン	融 点 (°C)	元素分析値 (実測値/計算値)	旋光度 [α] _D	λ _{max} (nm)	SHG能 (対m-NA)
3	11 PEA	147	C: 74.92 %, H: 6.14 %, N: 8.77 % (C: 74.96 %, H: 6.30 %, N: 8.74 %)	-2.01	325	1.2
4	2 PEA	177	C: 70.69 %, H: 6.67 %, N: 12.37 % (C: 71.18 %, H: 6.88 %, N: 12.46 %)	-0.33	385	0.4
5	9 PEA	136	C: 69.96 %, H: 6.04 %, N: 8.61 % (C: 70.34 %, H: 6.23 %, N: 8.64 %)	-0.88	320	0.3
6	10 PEA	164	C: 72.82 %, H: 5.98 %, N: 9.58 % (C: 74.45 %, H: 6.26 %, N: 9.65 %)	-0.73	288	0.1
7	13 PEA	149	C: 70.41 %, H: 6.23 %, N: 8.62 % (C: 70.34 %, H: 6.23 %, N: 8.62 %)	--	285	0.3
8	5 PEA	207	C: 67.74 %, H: 6.12 %, N: 7.94 % (C: 67.77 %, H: 6.27 %, N: 7.91 %)	--	333	0.2
9	4 PEA	176	C: 67.79 %, H: 5.37 %, N: 8.21 % (C: 67.43 %, H: 5.37 %, N: 8.28 %)	--	337	0.3
10	8 PEA	154	C: 63.31 %, H: 4.78 %, N: 12.25 % (C: 63.70 %, H: 7.94 %, N: 12.38 %)	+2.35	302	0.1
11	23 PEA	175	C: 71.90 %, H: 5.64 %, N: 12.52 % (C: 72.04 %, H: 5.76 %, N: 12.61 %)	--	358	0.1
12	20 PEA	150	C: 67.90 %, H: 5.64 %, N: 9.52 % (C: 67.58 %, H: 5.68 %, N: 9.85 %)	--	320	0.2

PEA: L-(-)-フェネチルアミン

実施例 13

合成例 4 で得られたカルボン酸 (4) 0.67g をテトラヒドロフラン 7ml に溶解させ、これに光学活性の R-(-)-α-ナフチルエチルアミン 0.92g を加えた。

発生する固体を濾過し、エタノールで再結晶した。融点 171 °C、NMR スペクトルは、カルボン酸 (A) の吸収ピークと α-ナフチルエチルアミンの吸収ピークの積分強度比は、1 : 1 となっており、元素分析値は C 71.55 %、H 5.20 %、N 7.21 % であり、カルボン酸とアミンの 1 : 1 の塩形成を考えた計算値の C 71.55 %、H 5.26 %、N 7.20 % と良い一致を示した。このようにして得られた結晶を細粉化し、第 2 高調波の発生を検討したところ、尿素有約 1.5 倍の発光を示すことが確認された。

実施例 14

合成例 1 で得られたカルボン酸 (1) 0.93g をテトラヒドロフラン 10ml に溶解し、それに S-

(-)-1-(α-ナフチル)エチルアミン 0.70g を加えた。生成する固体を回収し、テトラヒドロフランで十分洗浄して、乾燥後、融点 171 °C の結晶を得た。このサンプルのメタノール中の旋光度 [α]_D は、-30.0 度 (C=0.04)、λ_{max} = 421nm であり、実施例 1 の最大吸収波長にほぼ一致した。この結晶の第 2 高調波発生能力は、尿素の 3.9 倍であり、更にこの結晶粉末を長時間レーザ光に曝しても見かけ状の損傷は認められなかった。

実施例 15 ~ 19

実施例 14 と同様の方法で、各種カルボン酸の光学活性アミン塩を作成し、第 2 高調波発生能を調べた。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン	第2高調波発生能 ¹⁾
15	合成例5	1-フェニル-1-メチル アミン	1.5
16	合成例7	1-フェニル-1-メチル アミン	5.0
17	"	1-(α -ナフチル) メチルアミン	3.5
18	合成例5	1-フェニル-1-メチル アミン	2.0
19	"	1-フェニル-2- アミノプロパン	2.5

1) 対尿素粉末

実施例20

合成例17で得られたチオフエン含有カルボン酸(17) 1.54gをテトラヒドロフラン40mlに溶解し、それに光学活性のR-(+)-1-アミノフェネチルアミン1.46gを加えた。析出する固体を回収した。エタノールで再結晶し、融点171℃

S 10.57%であり、カルボン酸のアミン塩であると仮定した計算値C 63.97%、H 5.38%、N 9.33%、S 10.17%と良い一致を示した。また、NMRスペクトルは、合成例18のカルボン酸とフェネチルアミンの吸収ピークの成分強度比が1:1になっていることが確認された。この結晶の第2高調波発生能力は、尿素の3倍であった。このサンプルのエタノールの最大吸収波長は322nmであった。

実施例22

合成例21で得られたカルボン酸(21) 0.99gをテトラヒドロフラン40mlに溶解し、それに光学活性のR-(+)-1-アミノフェネチルアミン0.78gを加えた。n-ヘキサンを添加して、析出する固体を回収した。エタノールで再結晶し、融点121℃(分解点)の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 69.55%、H 5.95%、N 9.00%となり、合成例カルボン酸(21)の光学活性アミン塩の計算値C 69.65%、H 5.86%、N 9.03%と良い

(分解点)の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 63.85%、H 5.13%、N 9.30%、S 10.40%であり、カルボン酸の1:1のアミン塩であると仮定した計算値C 63.97%、H 5.38%、N 9.33%、S 10.17%と良い一致を示した。また、NMRスペクトルは、合成例17のカルボン酸とフェネチルアミンの吸収ピークの積分強度比が1:1になっていることが確認された。最大吸収波長は、322nmであり、この結晶を細粉化して第2高調波発生を測定したところ、尿素の2倍程度の緑色の発色が観測された。

実施例21

合成例18で得られた3-置換チオフエンカルボン酸(18) 1.51gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、それにR-(+)-1-アミノフェネチルアミン1.20gを加えた。生成する固体を回収し、テトラヒドロフランで十分洗浄して、乾燥後、融点169℃(分解)の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 63.82%、H 5.07%、N 9.31%、

一致を示した。Nd-YAG レーザの光で、尿素の5倍程度の発光が観測された。このサンプルのエタノール中の最大吸収波長は350nmであった。

実施例23

合成例12で得られたトリエンカルボン酸(12) 3.20gをテトラヒドロフラン50mlに溶解させ、攪拌下にR-(+)-2-アミノ-1-ブタノール2.50gを加えた。瞬時に沈澱が発生し、これを濾過して黄色固体3.00gを回収した。この固体をエタノール/メタノール混合溶媒で再結晶し、針状結晶2.1gを得た。このものの融点は187℃であり、メタノール中でのNa-D線での旋光度は-16度であった。本サンプルのメタノール中の吸収極大は、355nmであった。

この粉末の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の33倍の強度を示した。

実施例24~42

実施例23と全く同様に、各種カルボン酸と光

光学活性アルコールアミンとの造塩反応を行い、得られた結晶の第2高調波発生能を測定した。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	S.H.G. 発生能 ¹⁾
24	23	1-アミノ-2-プロパノール	3.0
25	1	2-アミノ-1-ブタノール	6.9
26	2	"	1.8
27	10	"	1.1
28	2	1-アミノ-2-プロパノール	39.0
29	10	"	1.1
30	1	"	26.0
31	12	"	1.1
32	2	2-アミノ-1-プロパノール	0.5
33	10	"	0.2
34	12	2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール	0.7
35	12	2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジル-1-プロパノール	0.6
36	17	2-アミノ-1-ブタノール	3.0

タノール溶液中での吸収極大は370nmであった。ひょうそ以外の比較に用いた2-メチル-4-ニトロアニリンの粉末が、本測定条件で融解、炭化するのに対して、本サンプルは発光性の経時変化は認められず、良好な耐光損傷性のあることが認められた。

実施例44

実施例43で、光学活性アミンとして、R-(-)-1-アミノ-2-プロパノールを用いる以外は、全く同様にアミン塩を形成させた。この塩の第2高調波発生能は、尿素の約4倍であり、長時間レーザー光に曝しても発光能の経時変化は認められず、高い光損傷性が認められた。

実施例45

実施例43で、カルボン酸を合成例(5)で得られた、ジメトキシ化合物(5)を用いて同様の造塩を行い長時間のレーザー光に曝したが、発光能は変化せず、耐損傷性の良好なことが認められた。

実施例 46 光学活性アミン塩基 S.H.G.
発生能¹⁾

37	17	2-アミノ-1-プロパノール	1.5
38	4	"	1.3
39	20	"	3.8
40	20	2-アミノ-1-ブタノール	5.6
41	21	"	3.6
42	19	"	3.1

実施例43

合成例7に示されたジメトキシ置換共役カルボン酸(7) 0.89gを、THF 10mlに溶解させ、これに右旋性のR-(-)-2-アミノ-1-ブタノール0.42gを得た。析出する沈澱を濾過、エタノールで再結晶し、融点130.5℃の白色結晶を得た。この固体のNMRスペクトルは、対応するカルボン酸とアミンがモル比で1:1と形成されていることを示唆する積分強度が得られた。この結晶を細粉化して、第2高調波を測定したところ尿素の5.8倍の発光能が観測された。このサンプルのエ

実施例46

1-フェニルアラニンエチルエステル塩酸塩2.30gを50mlのエーテルに懸濁させる。これにトリエチルアミン0.96gを添加し、水30mlを加える。上澄みのエーテル相を10ml採取した。この溶液を予め作成してある上記カルボン酸(1) 0.26gのTHF 6ml溶液に添加した。時間と共に針状結晶が得られた。この結晶の分解点は、180℃であった。この結晶粉末の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の15倍の強度を示した。

実施例47

L-バリンメチルエステル塩酸塩3.30gを50mlエーテルに懸濁し、トリエチルアミン1.89gを添加し、L-バリンメチルエステルのエーテル溶液を得た。別途作成した上記カルボン酸(2) 0.12gの10mlのTHF溶液に添加し針状結晶を回収した。この結晶粉末の第2高調波発生能を調べたところ、表その3倍の強度を示した。

実施例48～64

実施例1、2と同様に各種カルボン酸の α -アミノ酸エステルのアミン塩をもとめて、その第2高調波発生能を調べた。結果を表に示した。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	S H G 発生能 ¹⁾
48	10	L-フェニルアラニンエステル	16
49	12	"	10
50	8	"	5
51	10	"	7
52	13	"	5
53	15	"	4
54	19	"	4
55	1	L-バリンメチルエステル	12
56	11	"	15
57	14	"	4
58	12	"	18
59	16	"	3
60	1	D-フェニルグリノンメチルエステル	10

り、計算値C 79.44 %、H 6.00 %、N 9.26 %と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル: 3364cm^{-1} に —NH— 基、 2216cm^{-1} に $\text{C}\equiv\text{N}$ 基、 1649cm^{-1} 及び 1522cm^{-1} にアミド I、II の存在を認めた。ジオキサン中の λ_{max} は 336nm であった。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の11倍の強度が観測、また、長時間のレーザー光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

実施例66

S-(+)- α -フェネチル-2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸アミド(33)の合成

化合物(12)を、塩化チオニルと加熱処理することにより得られた化合物(11)の酸クロライド(融点 143°C) 1.79g を、S-(+)- α -フェネチルアミン 1.06g 、ピリジン 0.70g を溶解したTHF 30ml に激しく攪拌しながら加えた。反応終了後、大量の水に反応物を加え、析出する沈澱を濾過、再結晶して結晶 1.6g を得た。

融点 128°C 、元素分析値 C 80.74 %、H 6.10 %、

実施例 61 62 63 64 カルボン酸 光学活性アミン塩基 S H G
発生能¹⁾

61	6	D-フェニルグリノンメチルエステル	5
62	7	"	11
63	1	α -N-ベンゾイル-L-アラギン メチルエステル	5
64	7	"	3

1) 耐尿素比較値

実施例65

S-(-)- α -フェネチル-2-シアノ-5- α -フェニル-2,4-ヘプタジエン酸アミド(22)の合成

化合物(11)を、塩化チオニルと加熱処理することにより得られた化合物(11)の酸クロライド 3.3g を、S-(-)- α -フェネチルアミン 1.8g 、トリエチルアミン 5g を溶解したジオキサン 20ml に激しく攪拌しながら加えた。室温で3時間攪拌の後、大量の水に反応物を加え、析出する沈澱を濾過、再結晶して、黄色針状結晶 2.7g を得た。融点 117°C 、元素分析値 C 79.50 %、H 6.05 %、N 9.30 %であ

り、計算値 C 80.44 %、H 6.15 %、N 8.53 %と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル: 3360cm^{-1} に —NH— 基、 2216cm^{-1} に $\text{C}\equiv\text{N}$ 基、 1649cm^{-1} 及び 1522cm^{-1} にアミド I、II の存在を認めた。エタノール中の λ_{max} は、 370nm であった。

NMRスペクトルでは、フェネチル基のメチル基が、 1.57ppm に、 —CH= に基づく吸収が 7.99 、 $6.79\sim 7.05$ 、 6.82ppm に観測され、構造を確認した。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の11倍の強度が観測、また、長時間のレーザー光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

実施例67

S-(-)- α -(α -ナフチルエチル)-2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸アミド(34)の合成

化合物(12)と S-(-)- α -(α -ナフチル)エチルアミンの当量混合物の乾燥THF溶液に、ジシクロヘキシルカルボジイミドを加え、一晩攪拌を

行い析出するジシクロヘキシル尿素を分別したのち母液を濃縮、これをエタノール/メタノール混合液から再結晶し、白色固体を得た。融点100℃であり、赤外吸収スペクトル：3360 cm^{-1} に—NH—基、2200 cm^{-1} にC≡N基、1650 cm^{-1} 及び1522 cm^{-1} にアミドI、IIの存在を認めた。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の4倍の強度が観測、また、長時間のレーザー光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

実施例68～72

各種カルボン酸と光学活性アミンから、表3に示される光学活性酸アミドを得た。

表 3 光学活性酸アミド

化合物 番号	カルボン酸成分	アミン 成分	合成法	融 点 (℃)	SHG
68	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=C(CN)COOH}$	PRO	DCC	135	W
69	$p\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=C(CN)COOH}$	S-(-)PEA	CL	126	S
70	$H\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=C(CN)COOH}$	R-(-)-sBA	CL	98	W
71	$p\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CH=C(CN)COOH}$	"	"	140	S
72	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH=CH-CH=C(CN)COOH}$	S-(-)PEA	DCC	158	S

PRO : L-アロリノール

S-(-)PEA : S-(-)-フェネチルアミン

R-(-)-sBA : R-(-)-2-アミノ-1-ブタノール

DCC : ジシクロヘキシルカルボジイミド法(実施例67準拠)

CL : 酸クロライド法(実施例66準拠)

W : 弱い発光(緑色観測)

S : 強い発光

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 博

